

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248472

(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

D06N 3/14

(21)Application number : 11-048109

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 25.02.1999

(72)Inventor : AKAMATA KAZUTO
IKEBUKURO KAZUNARI

(54) ABRASION-RESISTANT LEATHER-LIKE SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a leather-like sheet that has excellent abrasion resistance, scratch resistance, excoriation resistance, and crease resistance and gives good fabric hand.

SOLUTION: This leather-like sheet comprises fiber assembly impregnated with a polyurethane resin and a resin coating layer formed on the surface of the assembly. The resin-coating layer comprises a silicone-modified polyurethane resin that is crosslinked with a polyisocyanate curing agent and the resin-coating layer is bonded to the fiber assembly with an adhesive of a noncrosslinkable resin mainly comprising polyurethane.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-248472

(P2000-248472A)

(43) 公開日 平成12年9月12日 (2000. 9. 12)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームコード (参考)

D 0 6 N 3/14

D 0 6 N 3/14

4 F 0 5 5

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-48109

(22) 出願日 平成11年2月25日 (1999. 2. 25)

(71) 出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 赤股 一人

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池袋 一成

岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

Fターム (参考) 4F055 AA01 BA06 BA12 BA16 CA15
EA27 FA15 FA37 GA32

(54) 【発明の名称】 耐摩耗性の良好な皮革様シート

(57) 【要約】

【課題】 耐摩耗性、耐傷性、耐擦過性、および折れしわにすぐれ、風合いの良好な皮革様シートを提供する。

【解決手段】 ポリウレタン樹脂が含浸された繊維集合体とその表面に形成された樹脂被覆層からなる皮革様シートであって、該樹脂被覆層が、ポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂層からなり、且つ該樹脂被覆層がポリウレタン樹脂を主体とする非架橋型の樹脂からなる接着剤により繊維集合体に接着されている皮革様シート。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】弾性重合体が含まれた繊維集合体とその表面に形成された被覆層からなる皮革様シートにおいて、該被覆層が、ポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂からなり、且つ該被覆層が、非架橋型ポリウレタン樹脂を主体とする樹脂からなる接着剤により該繊維集合体と接着されていることを特徴とする皮革様シート。

【請求項 2】被覆層を構成しているシリコン変性ポリウレタン樹脂の 100%モジュラスが $20 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ である請求項 1 に記載の皮革様シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐摩耗性、耐傷性、耐擦過性および折れしわに優れ、さらに風合いの良好な皮革様シートに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、表面強度の高い皮革様シートに関しては様々なものが提案されている。たとえば、基体層上に弾性重合体からなるコート層をラミネートした皮革様シートにおいて、該コート層の最表面が、ブリネル硬さが $20 \sim 100$ の微粒子を含有するウレタンにより形成された皮革様シートが知られている。また基体層上に弾性重合体のコート層をラミネートした皮革様シートにおいて、該コート層の最表面を、100%モジュラスが 150 kg/cm^2 以上である 1 液型ウレタンで形成した皮革様シート、あるいは基体層上に弾性重合体のコート層を付与した皮革様シートにおいて、該コート層の最表面をシリコン変性ウレタン層として、表面を滑らせることによって耐傷性の向上を目的として形成された皮革様シートなども知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来より提案されている方法のうち、ブリネル硬さ $20 \sim 100$ の間の微粒子を含有するポリウレタンを用いる場合には、艶感に悪影響を及ぼしやすく、耐傷性に関しては表面に露出した場合には、むしろ傷の促進につながるといった欠点があった。また、コート層の最表面を、100%モジュラスにおいて 150 kg/cm^2 以上の 1 液型ウレタン層を形成する皮革様シートの場合には、耐傷性はかなり向上するものの、瞬間的な擦過傷にはほとんど効果が認められなく、風合いが硬いという欠点を有している。同様に最表面層を、シリコン変性ウレタンを付与した場合には、瞬間的な擦過傷に対して有効な手段とはなり得なかった。本発明者等は、上記従来の欠点を解消するために鋭意研究した結果、最表面に耐摩耗性、耐傷性、耐擦過性および折れしわにすぐれ、さらに風合いの良好な皮革様シートを見出し、本発明に達した。

【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、弾性

重合体が含まれた繊維集合体とその表面に形成された被覆層からなる皮革様シートにおいて、該被覆層が、ポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂からなり、且つ該被覆層が、非架橋型ポリウレタン樹脂を主体とする樹脂からなる接着剤により該繊維集合体と接着されていることを特徴とする皮革様シートである。さらに好ましくは、被覆層のシリコン変性ポリウレタン樹脂の 100%モジュラスが $20 \sim 150 \text{ kg/cm}^2$ の範囲内である場合である。またポリイソシアネート系硬化剤の量がシリコン変性ポリウレタン樹脂の固形分に対して 5~50 重量%である皮革様シートが好ましい。

【0005】以下、次に本発明について詳述する。まず本発明の基体層である繊維集合体を構成する繊維としては、通常の繊維、例えば、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニールアルコールなどの合成樹脂からなる繊維、再生セルロースなどの化学繊維、コットン、麻、ウール等の天然繊維等が挙げられる。合成繊維の場合には、単独ポリマーからなる繊維はもちろんのこと、2 種以上のポリマーを混合紡糸あるいは複合紡糸した繊維でもよい。混合紡糸した繊維や複合紡糸した繊維を用いた場合には、該繊維を構成している複合のポリマーのうちから、少なくともひとつのポリマーを皮革様シートを製造する任意の段階で抽出除去または分解除去する方法か、あるいは繊維を構成している各ポリマー成分に分割処理する方法を採用して、繊維を極細繊維の集束体あるいは内部に多数の中空を有する多孔繊維にするのが好ましい。

【0006】これらの繊維をウェブとし、ニードルパンチや高速流体流により絡合処理して不織布とする。また編織物とすることもできる。さらに不織布と編織物の積層物とすることもできる。これら不織布や編織物やこれらの積層布帛（以下これらをまとめて繊維集合体と称す）には、弾性重合体の溶液または分散液が含まれるが、弾性重合体液を含浸処理するに先立って、必要に応じて繊維集合体を熱プレスなどの方法により表面の平滑化処理をする。またその後に行われる弾性重合体液の含浸・凝固や繊維構成ポリマーの抽出の際に生じ易い繊維集合体の形態破壊を防ぐために、繊維集合体表面を加熱プレスして、構成繊維間を一部融着させる方法や、あるいはポリビニールアルコールで代表される水溶性樹脂を繊維集合体中含浸・乾燥させて繊維間を糊付固定する方法を用いても良い。繊維集合体の厚さとしては $1.0 \sim 3.0 \text{ mm}$ が好ましい。

【0007】本発明の繊維集合体中含浸される弾性重合体としては、ポリウレタン、アクリル系重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体、スチレン・ブタジエン共重合体などの弾性重合体の群から選ばれた少なくとも 1 種類の弾性重合体を挙げることができる。風合いや耐久性表面層との接着強度等の点から特にポリウレタン

が好ましい。ポリウレタンとしては、数平均分子量500～2500のポリマージオール、例えばポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエステル・エーテルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールなどの中から選ばれた少なくとも1種類のジオールと、有機ポリイソシアネート、例えば、芳香族ジイソシアネート、芳香族トリイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、環状基を有する脂肪族ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4,4'-トリイソシアネートなどの群から選ばれた少なくとも1種類の有機ポリイソシアネートと、活性水素原子を少なくとも2個有する分子量300以下の低分子化合物、例えば低分子ジオール、低分子ジアミン、ヒドラジンやジカルボン酸ジヒドラジド等の活性水素原子含有低分子化合物を鎖伸長剤として反応させて得たポリウレタンエラストマーである。

【0008】これらのポリウレタンの原料組成は該皮革様シートの指向する用途分野に応じて、風合い、耐劣化性、耐黄変性、染色性等の各種物性を満足するものの中から適宜選ぶことができる。これら弾性重合体には必要により他の重合体や各種安定剤、着色剤、凝固調節剤等が添加される。弾性体は、前記したように、溶液又は分散液の状態では繊維集合体に含浸され、凝固される。凝固方法としては、風合いの点で湿式凝固法が好ましい。湿式凝固法を用いることにより、弾性樹脂が多孔質状態となり、天然皮革調の風合いが得られる。繊維集合体に含浸させる樹脂の量としては、固形分にして繊維集合体100重量部に対して10～60重量部である。

【0009】繊維集合体が2種以上のポリマーからなる混合紡糸繊維あるいは複合紡糸繊維から構成されている場合には、繊維集合体に弾性樹脂を含浸する前又は後で、繊維を構成しているポリマーの内の少なくとも1成分を溶解または分解除去し、少なくとも1成分を残す方法が用いるのが好ましい。例えば、混合紡糸繊維あるいは複合紡糸繊維が海島構造の断面を有する繊維である場合、海成分ポリマーを溶解または分解除去すると、島成分ポリマーが残り、繊維は極細繊維束となり、一方島成分ポリマーを溶解除去すると、海成分が残り繊維中に中空部を多数有する多孔繊維となる。また繊維が複数のポリマーを長さ方向に貼り合わせたような複合紡糸繊維である場合には、該繊維を物理的処理や化学的処理によりポリマー間を剥離して繊維を極細繊維束とする方法を用いてもよい。

【0010】繊維集合体に弾性樹脂を含浸した後、その表面に弾性樹脂からなる被覆層を形成する。本発明に於いて、被覆層の少なくとも表面側(接着面とは反対側の面)が、ポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂よりなる。被覆層の表面層を構成するシリコン変性ポリウレタン樹脂の種類としては特に限定するものでなく、ポリエステル系、ポリエ

ーテル系、ポリカーボネート系などがあるが、耐久性や物性等を考慮するとポリエーテル系またはポリカーボネート系が好ましい。シリコン変性ポリウレタン樹脂としては、ジメチルシロキサン単位をポリウレタンの主鎖や側鎖に導入することにより変性したポリウレタンである。シリコン変性の程度としては、ポリウレタン中に5～50重量%のジメチルシロキサン単位が存在しているのが好ましい。特にシリコン変性ポリウレタン樹脂の100%モジュラスが10～150kg/cm²である樹脂が好ましい。100%モジュラスが10kg/cm²未満の場合には、タック性が非常に有り、表面強度が弱くなる。また100%モジュラスが150kg/cm²を越える場合には、表面層が硬くなり、耐屈曲性が悪くなる。好ましくは20～100kg/cm²である。さらに上記シリコン変性ポリウレタンに添加するポリイソシアネート硬化剤としては、トリメチロールプロパン

(TMP)とトリレンジイソシアネート(TDI)のアダクト体、TMPと4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)(HMDI)のアダクト体、TMPとヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)のアダクト体、TMPとイソホロンジイソシアネート(IPDI)のアダクト体、HMDIの三量体等の有機ポリイソシアネートが挙げられる。本発明に用いられる有機ポリイソシアネートは2種以上の異なる有機ポリイソシアネートを併用しても良く、とくに脂肪族系または脂環系ポリイソシアネートに芳香族ポリイソシアネートを併用しても良い。添加量は、シリコン変性ポリウレタン樹脂溶液の樹脂固形分に対して5～50重量%が好ましく、ポリイソシアネート硬化剤の添加量が5重量%より少ない場合には、耐擦過性および耐摩耗性が悪くなり、50重量%を越えると屈曲性が悪く、風合いが硬くなる。より好ましくは8～30重量%の範囲である。また必要に応じて硬化剤の反応を阻害しない範囲で酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、界面活性剤、帯電防止剤、難燃剤、充填剤等の各種添加剤やコーラーゲン粉末等を添加することもできる。シリコン変性ポリウレタン樹脂溶液にポリイソシアネート硬化剤を添加し、フィルム状に引き延ばし、40～130℃に加熱することにより、シリコン変性ポリウレタンは架橋される。前記したように、本発明に於いて、被覆層の表面側がポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂より形成されていることが必要であり、したがって被覆層は、表面層がポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂よりなり、その下にそれ以外の弾性重合体層が存在していてもよい。

【0011】また接着剤としては、1液型の、いわゆる非架橋型のポリウレタン樹脂が使用される。該接着剤を構成するポリウレタン樹脂の種類としてはポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系あるいはそのブレンドまたは変性体等があるが、皮革様シートの指向

する用途分野に応じて適宜選択することができるが、特に風合い、耐劣化性、耐黄変性、コスト等の点でポリエーテル系ポリウレタンが好ましい。接着剤としてのポリウレタン樹脂の100%モジュラスが 5 kg/cm^2 未満の場合には、タック性が非常に高くなり、表面強度が弱くなる。 50 kg/cm^2 を越えると、被覆層が硬くなり過ぎて耐屈曲性が悪くなる。好ましくは $5\sim 50\text{ kg/cm}^2$ である。接着剤は1液型のポリウレタン、すなわち非架橋タイプのポリウレタンであり、2液型の架橋タイプのポリウレタン樹脂を使用した場合には、風合い、折れシワの点で好ましくない。

【0012】被覆層を成形するための最も好ましい方法として、離型紙上に被覆層用のポリウレタン樹脂を塗布し、乾燥させた後、接着剤用ポリウレタン樹脂溶液をその上に塗布し、乾燥せずに繊維集合体に重ね合わせて一体化した後、離型紙を剥離する方法が挙げられる。被覆層の厚さ、特にポリイソシアネート系硬化剤により架橋されたシリコン変性ポリウレタン樹脂層の厚さとしては、固形分で $5\sim 150$ ミクロンが好ましく、より好ましくは $10\sim 100$ ミクロンである。 5 ミクロン未満の場合には、耐摩耗性が悪くなり、また 150 ミクロンを越えると風合いが悪くなる。また、乾燥後の被覆層と接着層のトータル厚さとしては $20\sim 200$ ミクロン、好ましくは $50\sim 150$ ミクロンである。塗布方法としては離型紙上にナイフコーター、コンマコーター、ロールコーター、リバースコーター、等の手段によって塗布される。なお100%モジュラスは、100%伸長時の引張強度により測定される。

【0013】また、必要に応じてエンボス処理、揉み加工あるいはリラックス処理を行うことも可能である。

【0014】本発明で得られる皮革様シートは、耐摩耗性、耐傷性、耐擦過性および折れしわに優れ、さらに風合いの良好なものである。これらの皮革様シートは、ボール、靴、袋物、スポーツシューズ、一般靴等の用途に非常に適している。

【0015】

【実施例】次に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び%はことわりのない限り重量に関するものである。

【0016】実施例1

6-ナイロン60部(島成分)と高流動性低密度ポリエチレン(海成分)からなる海島型複合繊維を熔融紡糸により得、これを70度の温水中で2.5倍に延伸し、繊維油剤を付与し、機械捲縮をかけて乾燥後、51mmにカットして4デニールのステープルとし、クロスラップ法で目付 500 g/m^2 のウェブを形成し、ついで両面から交互に合わせて約 500 パンチ/ cm^2 のニードルパンチングを行い、さらに 120°C 加熱し、カレンダーロールでプレスすることで表面の平滑な絡合不織布を

つくった。この絡合不織布の目付は 340 g/m^2 、見かけ比重は0.3であった。この絡合不織布に、ポリテトラメチレンエーテル系ポリウレタンを主体とする13%濃度のポリウレタンのジメチルホルムアミド(DMF)溶液を含浸し、DMF/水=15/85の混合液の中に浸してポリウレタンを多孔質状に湿式凝固した後、熱トルエン中で複合繊維中の海成分を溶出除去して極細繊維(平均繊維太さ0.001デニール)を発現させ、繊維質シート基体層を得た。得られた繊維質基体層は厚さが1.0mmで、ポリウレタンの量は 120 g/m^2 であった。一方、しば付き離型紙(リンテックTP R-8)の上に表皮層としてシリコン変性ポリエーテル系ポリウレタン(セイコー化成製US-938、100%モジュラス60%、固形分30%)100部、トリメチロールプロパンポリイソシアネート硬化剤5部(大日精化製NE架橋剤固形分80%)、レザミンDUT4093白(大日製化製固形分50%)30部、DMF30部、メチルエチルケトン30部のポリウレタン樹脂溶液をドライベースで50ミクロンになる様に塗布し、 100°C で5分間加熱し、表皮層を得た。その上に1液型ポリエーテル系ポリウレタン(大日精化製レザミンME8133-2固形分30%)100部、DMF20部のポリウレタン樹脂溶液をウェットで 100 g/m^2 になる様に塗布し、前記の繊維質シート基体層とを貼り合わせ、 100°C で2分間乾燥し、その後、 40°C 、1日間放置した後、離型紙を剥離し皮革様シートを得た。その後、柔軟性を付与するために 90°C で1時間ウインス染色機で処理し、 110°C で3分間乾燥を行った。得られた皮革様シートは耐傷性が良く、且つ折れしわが細かく、ソフトな風合いのものであった。これはスポーツ靴原反としては最適であった。

【0017】実施例2

黒系顔料を練り込んだ6-ナイロン50部を分散成分、ポリエチレン50部を分散媒成分とする多成分繊維の絡合不織布を実施例1と同様の方法により作製した。目付 450 g/m^2 、見かけ比重0.26であった。黒系着色剤を含むポリエチレンアジペート/ポリエチレングリコール共重合系ポリウレタンの18%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を含浸し、その表面に同種の溶液を 80 g/m^2 ナイフコートし、25%DMF水溶液中で湿式凝固した後、多成分繊維中のポリエチレンを溶解除去して、0.002デニールの極細繊維からなる繊維質シート基体層を得た。得られた繊維質シート基体層は目付 500 g/m^2 で厚さが1.3mmであった。また樹脂含浸量は 120 g/m^2 であった。一方、旭ロール製離型紙(AR-121GS)の上に、ポリカーボネート系シリコン変性ポリウレタン樹脂クリスボンNY324(大日本インキ製、100%モジュラス 40 kg/cm^2 、固形分30%)100部、DMF30部、メチルエチルケトン(MEK)30部、顔料黒10部、ポリイソシアネ

ート硬化剤DN-950（大日本インキ製固形分80%）10部からなるポリウレタン樹脂溶液を固形分で60g/m²になる様に塗布した。そして、その上に表皮層と同じ樹脂NY324（大日本インキ製ポリカーボ型シリコン変性ポリウレタン樹脂固形分30%）100部、DMF10部、MEK10%の1液型ポリウレタン樹脂溶液をウェットで120g/m²になる様に塗布し、前記の繊維質シート基体層とを貼り合わせ、100℃で2分間乾燥し、その後、40℃、1日間放置した後、離型紙を剥離し皮革様シートを得た。得られた皮革様シートは耐摩耗性にすぐれ、折れしわ、風合い共に良好であり、袋物、鞆調原反として最適であった。

【0018】比較例1

実施例1の表皮層において、樹脂溶液のポリイソシアネート硬化剤を添加しない以外は実施例1とまったく同じ方法により皮革様シートを得た。このものをスポーツ靴用原反としたところ、このものは滑りタッチになってい

るが、耐傷性、耐擦過性が劣り、問題であった。

【0019】比較例2

実施例2において、接着層を、2液型ポリカーボネート系ウレタン樹脂クリスボンTA-205（大日本インキ製、固形分50%）100部、硬化剤DN-950（大日本インキ製固形分80%）15部、促進剤アクセルT3部、のポリウレタン樹脂溶液をドライベースで50ミクロンになる様に塗布する以外は実施例2と全く同じ条件で皮革様シートを得た。得られた皮革様シートは、耐傷性、耐擦過性は良好であったが、折れしわが悪く、風合いも硬く、このものを鞆にしたところ、目標のものが得られなかった。

【0020】実施例、比較例で得られた皮革様シートの評価結果を表1に示す。

【0020】

【表1】

項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
表皮層	ポリエーテル系 ポリウレタン シリコン変性	ポリカーボネート 系ポリウレタン シリコン変性	ポリエーテル系 ポリウレタン シリコン変性	ポリカーボネート 系ポリウレタン シリコン変性
100%モジュラス	60kg/cm ²	40kg/cm ²	60kg/cm ²	40kg/cm ²
硬化剤	13%	26%	無し	26%
接着層	1液型ポリエーテル系ポリウレタン	1液型ポリカーボネート系ポリウレタン	1液型ポリエーテル系ポリウレタン	2液型ポリカーボネート系ポリウレタン
評価項目				
耐傷性	1万回	1万回	2千回	1万回
折目摩耗	○	○	×	○
耐擦過性	○	○	×	○
折れしわ	○	○	○	×
風合い	○	○	○	×

折目摩耗：JIS L1096に準ずる。

耐擦過性：官能

折れしわ：官能

風合い：官能検査

【0021】

【発明の効果】本発明で得た皮革様シートは耐摩耗性、耐傷性、耐擦過性、および折れしわにすぐれ、風合いの

良好な皮革様シートである。これらの皮革様シートはボール、鞆、袋物、スポーツ靴、一般靴等、の用途に非常に適している。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.